

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

corr. GB 1 548 431

(51)

Int. Cl. 2:

C 08 G 69/36

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 42 244 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 26 42 244

(21)

Aktenzeichen:

P 26 42 244.6-44

(22)

Anmeldetag:

20. 9. 76

(43)

Offenlegungstag:

31. 3. 77

(30)

Unionspriorität:

(27) (28) (31)

22. 9. 75 Schweiz 12287-75

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von glasklar durchsichtigem Polyamid

(71)

Anmelder:

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Zürich (Schweiz)

(74)

Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
8000 München

(72)

Erfinder:

Schmid, Eduard, Dr., Bonaduz; Griehl, Wolfgang, Dr., Chur (Schweiz)

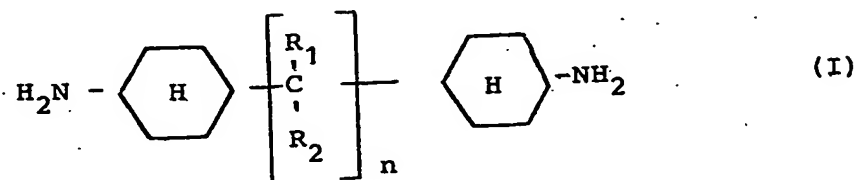
Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 26 42 244 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von glasklar durchsichtigem Polyamid, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus

a) einem Diamin der Formel I



in der R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder die Methylgruppe und $n = 0$ bis 6 bedeuten, und die Wasserstoffatome der beiden Cyclohexanringe teilweise oder gänzlich durch Methylgruppen ersetzt sein können, mit

b) der ungefähren stöchiometrischen Menge, bezogen auf das Diamin nach a), an Isophthalsäure, welche durch 0 bis 50 % (Mol oder Gewicht) Terephthalsäure ersetzt sein kann, und wobei bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der genannten Säure bzw. des genannten Säuregemisches, durch weitere Polyamid-bildende Dicarbonsäuren ersetzt sein können, und

c) 30 bis 40 Gewichts-% der Summe aus a), b) und c) einer weiteren Polyamid-bildenden Komponente, welche

c1) eine ω -Aminosäure oder deren Lactam mit mehr als 9 C-Atomen oder

c2) ein Salz oder eine stöchiometrische 1:1-Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure, insbesondere einer α, ω -Polymethylen-dicarbonsäure, und eines aliphatischen Diamins, insbesondere

eines α, ω -Polymethylen-diamins darstellt, polykondensiert, wobei die Bedingung gilt, dass die durchschnittliche Zahl der Methylen-gruppen, bezogen auf je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindestens 9 beträgt, und wobei die Mindest-anzahl der Methylengruppen zwischen den amidbildenden Gruppen mindestens 6 beträgt, und wobei ferner im Falle des Ersatzes eines Teils der Isophthalsäure durch eine aliphatische Dicarbonsäure die Summe der Gewichtsanteile dieser aliphatischen Dicarbonsäure (DCS) und des Zusatzes c) im Bereich von 30 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf die Summe aus a), b) und c), liegen muss.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diamin des Typs a) bis-(4-Amino-3-methylcyclohexyl)-methan verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das übliche flüssige Isomerengemisch des bis-(4-Amino-3-methylcyclohexyl)-methans verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurekomponente gemäss b) Isophthalsäure verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als dritte Polyamid-bildende Komponente gemäss c) Amino-laurinsäure oder deren Lactam verwendet.

6. Polyamide, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach den Ansprüchen 1 bis 5 erhältlich sind.

7. Verwendung der Polyamide gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Formkörpern.

MÜLLER-BORÉ · DEUFEL · SCHÖN · HERTEL

PATENTANWÄLTE

2642244

3

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ
(PATENTANWALT VON 1927 - 1973)
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

S/I 10-145 - OZ 517

INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung Zürich,
Zürich / Schweiz

Verfahren zur Herstellung von glasklar durchsichtigem
Polyamid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von glasklar durchsichtigem (transparentem) Polyamid, das nach diesem Verfahren erhaltene Polyamid selbst sowie dessen Verwendung, zum Beispiel im Spritzguss.

Polyamide bzw. Copolyamide, welche unter Verwendung von Aminen des Dicycants [di-(4-Aminocyclohexyl)-alkan-Verbindungen] sowie 4,4'-Diaminodicyclohexyl hergestellt werden sind seit langem bekannt. Jedoch weisen alle bisher erhaltenen Copolyamide Nachteile auf bezüglich ihrer Verarbeitbarkeit, ihrer mechanischen

709813/0938

8 MÜNCHEN 86 · SIEBERTSTR. 4 · POSTFACH 860720 · KABEL: MÜNCHOPAT · TEL. (089) 474003 · TELEX 5-24283

Eigenschaften, der Beständigkeit der Transparenz in kochendem Wasser oder organischen Flüssigkeiten bzw. Lösungen oder des Preises der zu verarbeitenden Rohstoffe. Im allgemeinen werden flüssige Isomergemische dieser Amine angewendet.

Die Klasse der Amine des Dicycantyps ist bereits in der GB-PS 619 707 beschrieben. Obwohl die aus den in dieser Patentschrift genannten Diaminen erhältlichen Copolyamide bereits gute Eigenschaften aufweisen, ist eine weitere Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit und weiterer Eigenschaften, wie der Transparenzbeständigkeit gegenüber siedendem Wasser, der Beständigkeit gegenüber Lösungen und Lösungsmitteln sowie des Hydrolyseabbaus, wünschenswert und stellt die Aufgabe dieser Erfindung dar. Ferner ist man an Rezepturen, welche die Verwendung billigerer Rohstoffe gestatten, interessiert.

Dieses sowie die weiteren bekannten Verfahren zur Herstellung von transparenten Copolyamiden unter Verwendung von Diaminen des Dicycantyps (CH-PS 449 257, US-PS 2 494 563, 3 842 045, 3 840 501, japanische Anmeldung 7211 502) bedienen sich neben dem Dicycandiamin hauptsächlich langkettiger, relativ teurer Dicarbonsäuren, wie Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, um zu Produkten zu gelangen, welche eine für die Verarbeitbarkeit tolerierbare, nicht allzu hohe Schmelzviskosität, zum Beispiel unter 10 000 bis 20 000 Poise bei 300°C, aufweisen.

Setzt man als Säurekomponente lediglich die verhältnismässig billige Adipinsäure ein, so erhält man oftmals verfärbte Endprodukte, deren Glasumwandlungstemperatur und Schmelzviskosität bei üblichen Verarbeitungstemperaturen so hoch liegt, dass man zur Senkung dieser Temperaturen Cokomponenten, zum Beispiel sogenanntes AH-Salz (Adipinsäure-Hexamethyldiamin-Salz), oder Caprolactam zusetzen muss. Die dabei hergestellten Polyamide

sind schlecht heisswasser- und lösungsmittelbeständig und besitzen ein relativ grosses Aufnahmevermögen für Wasser, so dass beim Spritzgussverfahren im Verlauf der Konditionierung auftretende Volumenänderungen des Spritzlings vorkommen.

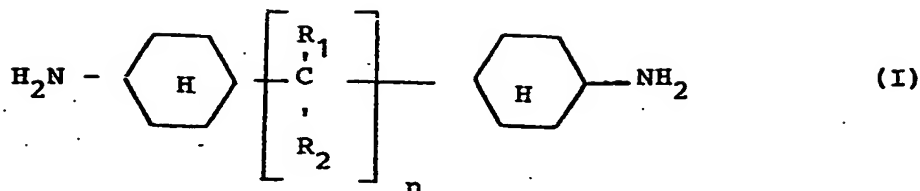
Die US PS 2 696 482 beschreibt ein transparentes Polyamid aus Dicycan und Isophthalsäure, welches gut heisswasserbeständig ist. Für einen vorteilhaften Ablauf der Kondensationsreaktion muss jedoch vom Diphenylester der Isophthalsäure ausgegangen werden oder es muss der Polykondensationsmischung als Lösungsmittel bzw. Weichmacher Phenol zugesetzt werden. Wegen der hohen Erweichungstemperatur und der hohen Schmelzviskosität der erhaltenen Polyamidschmelzen sind Verarbeitungstemperaturen um 330°C erforderlich. Die maximale Wasseraufnahme dieses Produktes beträgt 7,75 %.

Auch die in der US-PS 3 847 877 genannten Copolyamide aus einem Isophthalsäure-Terephthalsäure-Gemisch, welche zudem noch Nylon 6 als Cokomponente enthalten, zeigen ein ähnlich hohes Wasserabsorptionsvermögen und neigen nach Behandlung mit kochendem Wasser nach einigen Tagen zur Eintrübung.

Die in der US-PS 3 597 400 erwähnten transparenten Polyamide, welche aus einem Isophthalsäure-Terephthalsäure-Gemisch und einem Dicycan-Diaminohexan-Gemisch mit grossem Anteil an Diaminohexan als Diaminkomponente hergestellt worden sind, weisen ein viel zu grosses Wasseraufnahmevermögen auf. So wird bei der Lagerung solcher Polyamide in Wasser der Erweichungspunkt bis auf 50 bis 60°C abgesenkt.

In überraschender Weise hat sich nun gezeigt, dass man glasklar durchsichtige (transparente) Polyamide mit guten mechanischen Eigenschaften sowie einer ausgezeichneten Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser herstellen kann, wenn man eine Mischung aus

a) einem Diamin der Formel I



in der R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff oder die Methylgruppe und n 0 bis 6 bedeuten, und die Wasserstoffatome der beiden Cyclohexanringe teilweise oder vollständig durch Methylgruppen ersetzt sein können, mit

b) der ungefähr stöchiometrischen Menge, bezogen auf das Diamin gemäss a), an Isophthalsäure, welche durch 0 bis 50 % (Mol oder Gewicht) Terephthalsäure ersetzt sein kann, und wobei bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der genannten Säure bzw. des genannten Säuregemischs, durch weitere Polyamid-bildende Dicarbonsäuren ersetzt sein können, und

c) 30 bis 40 Gewichts-% der Summe aus a), b) und c) einer weiteren Polyamid-bildenden Komponenten, welche

c 1) eine ω -Aminosäure oder deren Lactam mit mehr als 9 Kohlenstoffatomen oder

c 2) ein Salz oder eine stöchiometrische 1:1-Mischung einer aliphatischen Dicarbonsäure, insbesondere einer α, ω -Polymethylen-dicarbonsäure, und eines aliphatischen Diamins, insbesondere eines α, ω -Polymethylen-diamins darstellt, polykondensiert, wobei die Bedingung gilt, dass die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen,

bezogen auf je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindestens 9 beträgt, und wobei die Mindestanzahl der Methylengruppen zwischen den amidbildenden Gruppen mindestens 6 beträgt und wobei im Falle des Ersatzes eines Teils der Isophthalsäure durch eine aliphatische Dicarbonsäure die Summe der Gewichtsanteile dieser aliphatischen Dicarbonsäure (DCS) und des Zusatzes c) im Bereich von 30 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf die Summe aus a), b) und c), liegen muss, wobei auch Mischungen dieser Zusatzkomponenten verwendet werden können.

Werden gemäss c1) und c2) mehrere Verbindungen bzw. Salzpaare verwendet, so gilt die Bedingung, dass die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen, bezogen auf je eine Amidgruppe bzw. auf je ein Paar der amidbildenden Gruppen, mindestens 9 beträgt, und zwar für die Summe aller verwendeten Zusätze.

Als Diamine des Dicycantsyps gemäss a) kommen in erster Linie das bis-(4-Amino-3-methylcyclohexyl)-methan und das 2,2-bis-(4-Aminocyclohexyl)-propan in Betracht. Aber auch mit dem 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und dem 1,2-bis-(4-Aminobicyclohexyl)-äthan lassen sich wertvolle Produkte herstellen. In der Praxis verwendet man die üblichen zum Beispiel bei 25°C flüssigen Isomerengemische einer solchen Diaminoverbindung.

Als Säurekomponente gemäss b) kommen vorzugsweise Isophthalsäure allein oder ein handelsübliches Gemisch von Isophthalsäure und Terephthalsäure in Frage.

Falls bis zu 15 Mol-% Isophthalsäure bzw. des Isophthalsäure-Terephthalsäure-Gemisches durch weitere Polyamid-bildende Dicarbonsäuren ersetzt sind, kommen als solche Cosäuren in vorteilhafter Weise mehr als 6 Kohlenstoffatome enthaltende Säuren in Frage, insbesondere Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure

und ihre in der Seitenkette substituierten Homologen. Vorzugsweise verwendet man keine weiteren Polyamid-bildenden Dicarbonsäuren.

Als dritte Polyamid-bildende Komponenten gemäss c) kommen insbesondere in Betracht:

für c1): Aminolaurinsäure bzw. bevorzugt deren Lactam oder Aminoundecansäure

für c2): Salze aus folgenden Diaminen und Dicarbonsäuren, und zwar α, ω -Diaminoalkanen und α, ω -Alkandicarbonsäuren und deren in der Seitenkette substituierten Homologen. Diamine: 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan, Trimethylhexamethyldiamin. Dicarbonsäuren: Azelain-, Sebazin- oder Dodecandisäure. Die genannten Diamine und Dicarbonsäuren sind beliebig zu Salzen kombinierbar. Beispiele sind das (1,12-Diaminododecan)-(Dodecandisäure)-Salz und die Salze aus Azelain- oder Sebacin-säure mit Diaminohexan, Diaminooctan, Diaminododecan oder mit Diaminononan.

Unter "amidbildenden Gruppen" sind somit die Paare $-\text{NH}_2$ und $-\text{COOH}$ zu verstehen. Verwendbar ist auch ein reaktionsfähiges Derivat der $-\text{COOH}$ -Gruppe, wie eine Ester- oder Halogenidgruppe, d.h. man kann die genannten Dicarbonsäuren zum Beispiel als Chloride oder Methyl- oder Äthylester verwenden. Dasselbe ist auch für die Säurekomponente nach b) möglich. In der Praxis wird aber im allgemeinen die freie Dicarbonsäure bevorzugt.

Wie ersichtlich, ist für Verbindungen des Typs c1) das Äquivalentgewicht mit dem Molekulargewicht identisch. Für Salze bzw. stöchiometrische Mischungen aus Diamin und Dicarbonsäure des Typs c2)

beträgt es die Hälfte der Summe des Gewichts der Dicarbonsäure und des Diamins.

Im allgemeinen eignen sich die zur Herstellung dieser Copolyamide benötigten Ausgangsstoffe gut für die Polykondensation in der Schmelze. Sie sind temperaturbeständig und neigen, etwa im Gegensatz zum Hexamethyldiamin-Adipinsäure-Salz (welches durch die vorstehende Formulierung ausgeschlossen ist), kaum zur Verfärbung während der Polykondensation, sogar dann, wenn Temperaturen von 280 bis 320°C angewendet werden.

Falls die dritte Polyamid-bildende Komponente gemäss c) in Mengen von 30 bis 40 Gewichts-% eingesetzt wird, weisen die so erhaltenen Endprodukte Glasumwandlungstemperaturen von ca. 140 bis 170°C auf und zeigen eine Beständigkeit der Transparenz in kochendem Wasser von mehreren Wochen. Speziell vorteilhaft ist es, die Zusatzmenge c) im genannten Bereich so einzustellen, dass die Glasumwandlungstemperatur (TG) im Temperaturbereich von 150 bis 170°C liegt, wobei durch eine Verringerung der Zusatzmenge die Glasumwandlungstemperatur ansteigt und durch eine Erhöhung der Zusatzmenge absinkt.

Die Schmelzviskosität der erfindungsgemässen bzw. erfindungsgemäss erhaltenen Copolyamide bei 300°C beträgt bei mittleren Polymerisationsgraden des Polymeren von 80 bis 200, wobei man jeden Baustein als Kettenglied betrachtet, ungefähr 2 000 bis 15 000 Poise, insbesondere ca. 4 000 bis 10 000 Poise. Dies gewährleistet eine einwandfreie Verarbeitbarkeit auf Spritzgussmaschinen.

Die erfindungsgemässen Polyamide werden im allgemeinen nach den bekannten Polykondensationsmethoden hergestellt. Dabei müssen das Diamin und die Dicarbonsäure in äquivalenten Mengen vorliegen, damit man zu Produkten mit den geforderten Molekulargewichten gelangt. Mit gezielt eingesetzten Überschüssen an Diamin bzw. an

Dicarbonsäure im Reaktionsgemisch kann die Kettenlänge des Produktes geregelt werden. Die Kettenlänge kann auch durch Zufügen einer berechneten Menge Monoamin bzw. Monocarbonsäure zum Reaktionsgemisch begrenzt werden. Die Komponenten gemäss a) und b) sind einzeln oder auch in Form ihrer Salze verwendbar.

Bei der Verbindung gemäss c1) wird wie folgt verfahren: Amino-undecansäure wird direkt dem Reaktionsgemisch zugefügt, während anstelle der Aminolaurinsäure bevorzugt deren Lactam, das Laurinlactam, der Reaktionsmasse zugegeben wird. Dies bedingt jedoch die Durchführung einer Druckphase vor der eigentlichen Polykondensation, damit der Laurinlactamring aufgespalten wird.

Wird gemäss c2) ein Dicarbonsäure-Diamin-Paar verwendet, so können Säure und Amin wieder einzeln zugesetzt oder in Form ihres Salzes zugefügt werden. Salze aus geradkettigen α, ω -Dicarbonsäuren und α, ω -Diaminen lassen sich verhältnismässig leicht darstellen. Beim Einsatz reiner Salze treten keine Stöchiometrie Probleme auf.

Wird gemäss Definition die bevorzugte Mischung eines Diamins (nach a) mit Isophthalsäure oder mit einem Isophthalsäure-Terephthalsäure-Gemisch und Laurinlactam als Komponente c1) verwendet, so wird die erhaltene Eduktemischung, welche noch etwas Wasser enthält, zuerst einer Druckbehandlung unterworfen, um den Lactamring zu öffnen. Anschliessend wird entspannt und unter Inertgas bzw. Vakuum während der Polykondensation das Wasser abgezogen.

Für den Fall, dass Diamine und Dicarbonsäuren einzeln zugefügt oder als Salz verwendet werden, wird, im ersten Fall, unter Zusatz von etwas Wasser die Neutralisationsreaktion bei Temperaturen, bei denen bereits eine rührbare Suspension bzw. Schmelze vorliegt, durchgeführt und anschliessend die Temperatur stufenweise erhöht. Damit keine Aminverluste entstehen, kann die Vorkondensation im

geschlossenen System unter Druck erfolgen. Anschliessend wird entspannt, wonach man noch auf eine Vakuumstufe übergehen kann, zum Beispiel wieder unter stufenweiser Erhöhung der Reaktions-temperatur.

Dem Polykondensationsgemisch können vor, während oder gegen Ende der Polykondensation die bei der Herstellung von Polyamiden üblichen Zusätze, welche wegen der Beeinflussung der Transparenz vorteilhafterweise in Polyamid löslich sein sollen, zugefügt werden. Es sind dies beispielsweise Licht- und Hitzestabilisatoren, zum Beispiel aromatische Amine, wie Diphenylamin, Phosphorverbindungen, wie phosphorige Säure, sowie lösliche Metallkomplexe, zum Beispiel des Kupfers oder Mangans, Farbstoffe, optische Aufheller, Weichmacher, Formentrennmittel, Flammfestmittel und, für den Fall, dass die Transparenz der Polyamide eine weniger wichtige Rolle spielt als deren mechanische Eigenschaften, auch Verstärkungsmaterialien, wie Glasfasern oder Asbestfasern, Glasperlen oder mineralische Füllstoffe. Viele dieser Zusatzstoffe können natürlich auch angerollt und in die Polymerenmasse einextrudiert werden.

Die erfindungsgemässen Polyamide eignen sich gut zur Herstellung der verschiedensten Formteile im sogenannten Spritzgussverfahren. Je nach Schmelzviskosität des verwendeten Granulats können Spritztemperaturen von 270 bis 310°C oder bei Bedarf auch höhere Temperaturen angewendet werden, wobei die Gefahr einer Verfärbung gering ist. Das Material zeigt gute Fliess- und Entformungseigenschaften. Um eine bessere Formfüllung zu erzielen, können die Werkzeuge temperiert werden, ohne dass die Entformbarkeit beeinträchtigt wird. Im allgemeinen erübrigt sich ein Anpudern des Granulats mit Gleitmitteln, wie Kalzium- oder Magnesiumstearat.

Das transparente Polyamid gemäss Definition kann auch mit einem anderen Homopolyamid bzw. Copolyamid bzw. Gemischen davon

gemischt bzw. legiert werden, was zum Beispiel dadurch geschehen kann, dass man die Granulate der Polyamide mischt und anschließend eine Coextrusion durchführt. Als zusätzliche Homopolyamide kommen beispielsweise Nylon 12, Nylon 6 oder Nylon 66, als Copolyamide beispielsweise solche, welche die Monomeren, die zu den genannten Homopolyamiden führen, enthalten, in Frage. Diese Cokomponente(n) werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50 Gewichts-%, bezogen auf die resultierende Legierung, zugefügt. Durch Zulegieren einer weiteren Komponente zum erfindungsgemässen Polyamid können die mechanischen Eigenschaften des ursprünglichen Polyamides verändert werden, beispielsweise wird im allgemeinen dadurch die Schlag- bzw. die Kerbschlagzähigkeit verbessert. Verwendet man als Zusatzkomponente ein Polyamid, welches vorstehend als Komponente c) aufgeführt ist, also beispielsweise Nylon 12, so wird auch die Transparenzbeständigkeit der Legierung in kochendem Wasser nur wenig beeinflusst.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Darin bedeuten IPS Isophthalsäure, IPS-95 Isophthalsäure, enthaltend 5 Mol-% Terephthalsäure, TPS Terephthalsäure.

In den Tabellen bedeuten die dortigen Symbole folgendes:
Der Gewichtsanteil des Zusatzes bezieht sich immer auf die Summe aller eingesetzten Edukte.

In der Hauptspalte 3 bedeuten für alle Serienversuche:

Ko.zeit: die Gesamtkondensationszeit in Stunden
Ko.temp.: die maximale Kondensationstemperatur in der Endphase der Polykondensation.

In der Hauptspalte "Analysen" bedeuten:

- η_{rel} : die relative Lösungsviskosität, gemessen an einer 0,5 %igen Lösung des Polymeren in m-Kresol.
- dTA, TG: Die Glasumwandlungstemperatur, gemessen an einer getrockneten Probe des Polymeren mit einem Differentialkalorimeter, Typ 1B, der Firma Perkin-Elmer bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 32°C/Minute und einer Empfindlichkeit gemäss R 16
- Schmelz: die Schmelzviskosität; diese ist ein Maß für das Fliessverhalten der Polyamidschmelze und wurde bei einer Schmelztemperatur von 290°C und einer Belastung von 12,5 kp mit einem Schmelzindexgerät der Firma Goettfert Typ MFI 21,6 unter Verwendung einer Düse von 8 mm Länge und 2,1 mm Durchmesser bestimmt.

Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser:

- sehr gut: ein Plättchen weist eine Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser von mehreren Wochen auf.
- gut: ein Plättchen weist eine Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser von ca. 3 Tagen auf.
- mittel: ein Plättchen weist eine Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser von ca. 1 Tag auf.
- schlecht: ein Plättchen wird in kochendem Wasser innerhalb weniger Stunden trüb.

In der Tabelle I enthält die erste Spalte Art und Gewichtsanteile des Zusatzes. Die 2. Hauptspalte enthält das Äquivalentverhältnis der verwendeten Ausgangsstoffe, wobei man zum Zwecke einer direkten Vergleichsmöglichkeit beim Zusatz c), wo zum Teil Aminosäuren und zum Teil Salze verwendet wurden, die Formeleinheit je auf ein Paar amidbildender Gruppen bezieht.

In der Tabelle II veranschaulicht die erste Spalte die Änderungen in Bezug auf die Hauptsäurekomponenten gemäss b).

Es bedeuten:

Mol-bzw. Gewichtsanteil: der Anteil der Komponente gemäss b), welcher durch eine andere Dicarbonsäure ersetzt wurde, wobei sich dieser Anteil (Mol und Gewicht) lediglich auf die Komponente b) bezieht.

Bei den Versuchen entsprechend den Tabellen III und IV, wo die Aminkomponente gemäss a) variiert wurde, bedeuten:

Dimecycan: das 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan
Dicypropan: das 2,2-di-(4-Aminocyclohexyl)-propan
Dicycan: das 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan

Dabei gibt die Spalte 1 in der Tabelle III noch die Molanteile der einzelnen Diamine, bezogen auf das Gesamtdiamin gemäss a), an.

Die Hauptspalte 2 in der Tabelle IV gibt die Gewichtsanteile der Zusätze, welche hier nicht beansprucht werden, in Gewichtsprozenten, bezogen auf die Gesamtsumme der Ausgangsstoffe, an.

Beispiele 1 bis 6

In den in der folgenden Tabelle zusammengefassten Anwendungsbeispielen wird die dritte Komponente c) variiert.

Als Aminkomponente wird durchwegs das 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan in Form des käuflichen flüssigen Isomerengemisches (BASF, BRD) eingesetzt, wobei jeweils als Molverhältnis zwischen Amin und IPS-95 (Amoco, USA) als 1:1 gewählt wird. Der

Gewichtsanteil des Zusatzes bewegt sich bei den angeführten Beispielen zwischen 36 und 39 %, bezogen auf die Summe der Ausgangsstoffe. Der Molanteil des Zusatzes gemäss c) variiert zwischen 1,1 und 1,55 Teilen pro Mol der Hauptsäurekomponente gemäss b). Die Zusatzmenge wird wie folgt festgelegt: Pro Amidbindung, herrührend aus den Hauptkomponenten, nämlich Amin gemäss Definition sowie IPS/TPS als Säurekomponente, sind 12 Kohlenstoffatome durch die Zusatzkomponente in die Polyamidkette einzubringen. Dies ergibt als Formel: zu bestimmender Molanteil a_M von c) multipliziert mit der mittleren Anzahl Kohlenstoffatome N_C von c) (wieder bezogen auf eine Amidgruppe von c); inklusive Kohlenstoffatom der Amidgruppe) ergibt den konstanten Wert von 13, bzw. algebraisch ausgedrückt:

$$a_M N_C = 13 \text{ bzw. } a_M = \frac{13}{N_C}$$

Die Auswertung dieser Beziehung in den angeführten Beispielen zeigt, dass die in vorteilhafter Weise benötigte Menge des Zusatzes bei 35 bis 40 Gewichts-% Zusatz gemäss c) liegt, wieder bezogen auf die Summe der Edukte. Dabei sind die Zusätze mit der grösseren mittleren Methylengruppenzahl speziell bevorzugt, wie zum Beispiel die Aminolaurinsäure und das Salz aus Diaminododecan mit Sebacin- bzw. Dodecandisäure.

Beispiele 7 und 8

Die Anteile der erfindungsgemässen Zusatzkomponente c) liegen hier in einem Bereich, in welchem noch vollständig transparente Polyamide erhalten werden, jedoch im Falle von Beispiel 7 die Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser nicht mehr die Werte der in den Beispielen 1 bis 6 angeführten Produkte erreicht. Das Material bleibt nur wenige Stunden transparent.

Das Produkt aus Beispiel 8 ist im Vergleich zu den übrigen Materialien bereits etwas spröde.

Arbeitsvorschrift für die Beispiele 1 bis 8

Die Komponenten werden in eine Kondensationsapparatur aus Glas eingewogen, die Luft vollständig durch Stickstoff ersetzt, die Apparatur in eine Salzschnmelze eingetaucht und die Temperatur unter Rühren der Eduktmischung auf ca. 230°C angehoben. Dabei setzt die Vorkondensation ein. Die Hauptmenge des Reaktionswassers destilliert ab. Die Schmelze wird dabei zunehmend höher viskos. Daher wird die Temperatur nun sukzessive angehoben, wobei man nach ca. 1 Stunde einen Wert von 280 bis 300°C erreicht. Nach einer Gesamtkondensationszeit von 3,5 bis 6 Stunden wird der Versuch jeweils beendet. Der Rührer wird aus der Schmelze entfernt und diese nach dem Erstarren aus dem Glasrohr herausgeschlagen. An den völlig transparenten Materialien werden die am Schluss der Tabelle angeführten Analysenwerte bestimmt.

Tabelle I

Ver- such Nr.	Zusatz c) Art	Äquivalent Vh			Konditions- bedingungen		$\eta_{rel.}$ 0,5 % m-Kresol	Analysen		Transparenzbe- ständigkeit in kochendem Wasser
		Gew.-%	Amin	IPS	Zus.c	Ko.zeit tot. (h) max (°C)		DTA TG, °C	η Schmelz (Poise) 12,5 kp, 290°C	
1	Aminolaurinsäure	36,5	1	1	1,1	3,8	280	156	2700	sehr gut
2	Aminoundecansäure	37	1	1	1,2	3,5	280	157	4400	gut
3	12.12 Salz	36,5	1	1	1,1	4,0	280	153	6000	gut
4	12.10 Salz	37	1	1	1,2	5,5	280	170	12000	gut
5	8.9 Salz	35,9	1	1	1,553	5,5	300	167	26000	gut
6	8.10 Salz	38,2	1	1	1,47	6,0	300	161	60000	gut
<hr/>										
7	Aminolaurinsäure	44,0	1	1	1,485	6,0	280	138	2600	schlecht
8	"	32,0	1	1	0,89	6,0	280	175	3000	gut

709813/0938

2642244

Beispiele 9 bis 12

In den Beispielen 9 bis 12 wird als Amin wieder das 4,4'-Dimethyldicyclohexylmethan sowie als Zusatz die Aminolaurinsäure verwendet. Das Molverhältnis von Diamin zu Dicarbonsäure zu Zusatz beträgt in allen Fällen 1:1:1,1. In Beispiel 9 wird als Dicarbonsäure IPS-85 (Isophthalsäure enthaltend 15 % Terephthalsäure (Amoco), eingesetzt. In den Beispielen 10, 11 und 12 wird ein Teil der IPS-95-Komponente durch eine aliphatische Dicarbonsäure ersetzt. Aus der Tabelle ersieht man, dass bei jeweils gleichbleibendem Verhältnis Amin:Säure:Aminosäure durch den teilweisen Ersatz der aromatischen Säurekomponente die Glasumwandlungstemperatur erniedrigt wird, worunter auch die Transparenzbeständigkeit in kochendem Wasser leidet. Immerhin erhält man auch hier in allen Fällen transparente Polyamide, welche sich beispielsweise für Anwendungen im Spritzguss eignen.

Die Versuchsdurchführung entspricht der Beschreibung zu den Versuchen 1 bis 8.

Tabelle II

Ver- such Nr.	Zusätzliche Dicarbonsäure Art	Mol- anteil, %	Gew.- anteil, %	Äquivalent Vh			Kond.bed.		Analysen			
				Amin	DCS	Zus.c	Ko.zeit tot. (h)	Ko. temp. max (°C)	$\eta_{rel.}$ 0,5 % m-Kresol	DTA TG, °C	$\eta_{Schmelz}$ (Poise) 12,5 kp, 290°C	Transparenz- beständigkeit in kochendem Wasser
9	-	-	-	1	1	1,1	6	280	1,626	160	17 000	sehr gut
10	Sebacinsäure	20	23,3	1	1	1,1	6	280	1,518	147	7 000	mittel
11	Dodecandisäure	15	19,6	1	1	1,1	5	280	1,402	142	2 500	schlecht
12	Adipinsäure	30	27,4	1	1	1,1	5,5	280	1,605	141	8 500	schlecht

709813/0938

Beispiele 13 bis 15

In den Beispielen 13, 14 und 15 beträgt das Molverhältnis Amin: Säure:Aminosäure wieder 1:1:1,1. Als Säure wird jeweils wieder IPS-95 und als Zusatzkomponente die Aminolaurinsäure verwendet. Als Aminkomponente werden zum Teil Gemische der verschiedenen erfindungsgemässen Amine verwendet, so im Versuch 13 ein 1:1-Gemisch (Molteile) aus 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und im Versuch 14 ein 1:1-Gemisch aus 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan und 2,2-bis-(4-Aminocyclohexyl)-propan. Im Versuch 15 wird 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan als Aminkomponente verwendet.

In allen drei Fällen erhält man ausgeprägt transparente Produkte, welche sich gut für eine Anwendung zum Beispiel im Spritzguss eignen.

Die Versuchsdurchführung entspricht der Beschreibung zu den Versuchen 1 bis 8.

Beispiele 16 bis 22

Das Molverhältnis zwischen Amin und IPS-95 beträgt in allen Fällen 1:1. Aus der Klasse der definitionsgemässen Amine werden das 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylcyclohexylmethan für die Beispiele 16, 17, 21 und 22 sowie für die Beispiele 18 und 19 das 2,2-bis-(4-Aminocyclohexyl)-propan und im Falle von Versuch 20 das 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan gewählt. Als Zusatzkomponente gemäss c) werden die ausserhalb der Definition liegenden Verbindungen Caprolactam bzw. AH-Salz in Mengen von ca. 25 bis 36 Gewichts-% verwendet. Wenn der Gewichtsanteil des nun ausserhalb der Definition liegenden Zusatzes bei 34 bis 36 Gewichts-% liegt, so erhält man Produkte, die in kochendem Wasser bereits nach wenigen Stunden trüb werden. Beträgt der Molanteil dieser Zusätze wie im Falle des speziell be-

vorzugten Laurinlactams 1,2 bis 1,0 Mol Zusatz pro Mol Säure gemäss b), was einem Gewichtsanteil des Zusatzes von nur noch ca. 25 % entspricht, so erhält man Produkte mit deutlich verschlechterten mechanischen Eigenschaften.

Die Versuchsdurchführung entspricht der Beschreibung zu den Versuchen 1 bis 8.

Tabelle III

Ver- such Nr.	Amin Art	Mol.-Anteil, %	Äquivalent Vh		Kond.bed.		η rel. 0,5 % m-Kresöl	DTA TG, °C	η Schmelz (Poise) 12,5 kp, 290°C	Analysen	Transparenzbe- ständigkeit in kochendem Wasser
			Amin tot.	IPS Zus.c ALS	Ko.zeit tot. (h)	Ko.temp. max(°C)					
13	Dimecycan	50	1	1	1,1	3,5	280	1,622	147	10 000	gut
	Dicycan	50									
14	Dimecycan	50	1	1	1,1	5,0	300	1,677	151	24 000	gut
	Dicypropan	50									
15	Dicycan	100	1	1	1,1	6,3	280	1,633	143	7 000	mässig

709813/0938

- 20 - 22

2642244

Tabelle IV

Ver- such Nr.	Amin Art	Zusatz		Äquivalent Vh		Kond.bed.		DFA TG, °C	Analysen		
		Art	Gew.- %	Amin IPS	Zus.c.	Ko.zeit tot. (h)	Ko.temp. max (°C)		η rel. 0,5 % m-Kresol	η Schmelz (Poise) 12,5 kp, 290°C	Transparenz- beständigkeit in kochendem Wasser
16	Dimecycan	Caprolactam	24,8	1	1	1,2	280	172	1,407	6000	schlecht
17	"	"	34	1	1	1,875	280	147	1,453	3500	schlecht
18	Dicypropan	"	24,8	1	1	1,2	280	189	1,526	30000	gut
19	"	"	34	1	1	1,875	280	150	1,505	11000	schlecht
20	Dicycan	"	32,4	1	1	1,62	280	147	1,507	17000	schlecht
21	Dimecycan	AH-Salz	24,8	1	1	1,0	280	192	1,520	21000	gut
22	"	"	34,0	1	1	1,61	280	169	1,652	16000	schlecht

709813/0938

ORIGINAL INSPECTED

2642244

23

-21-

Beispiel 23

In einem Polykondensationsautoklaven werden 11,50 kg des flüssigen Isomerengemisches von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan und 10,50 kg Laurinlactam mit 3 kg Wasser unter langsamem Aufheizen auf 180°C verrührt. Dann streut man unter Rühren innerhalb 1/4 Stunde 8,0 kg Isophthalsäure des Typs IPS-95 (Amoco, USA) in die Schmelze, so dass eine homogene Suspension entsteht, welcher man noch 29 g Benzoesäure sowie 3 g eines Antischäumungsmittels auf Silikonbasis zusetzt. Der Autoklav wird nun gasdicht verschlossen, wobei sich die Schmelze unter einem Polster aus Wasserdampf befindet. Unter weiterem Rühren erhitzt man nun die Schmelze auf 280°C. Dabei baut sich ein Druck von 20 atü auf, welcher nun während 1 Stunde aufrecht erhalten wird. Dann wird der Druck wieder langsam auf Atmosphärendruck abgesenkt und die Schmelze anschliessend unter einem Stickstoffstrom während 2 Stunden bei 280°C kondensiert. Schliesslich erhöht man die Schmelztemperatur auf ca. 300°C und rührt während ca. 4 Stunden weiter, bis kein Viskositätsanstieg in der Schmelze mehr festgestellt werden kann.

Das Produkt wird nun aus dem Autoklaven ausgetragen und granuliert. Seine relative Lösungsviskosität beträgt 1,5/2 und die Schmelzviskosität bei 280°C 10 500 Poise, gemessen bei einer Belastung von 12,5 kg. Sein Glasumwandlungspunkt liegt bei 151°C.

Auf einer Spritzgussmaschine werden bei 280°C Zylindertemperatur ASTM-Zugstäbe und Kleindinbalken gespritzt und daran die mechanischen Eigenschaften geprüft.

Die Fliessfestigkeit und die Bruchfestigkeit je nach DIN 53455 betragen 950 und 650 je kp pro cm². Die Grenzbiegespannung nach DIN 53452 wird zu 1200 kp/cm² bestimmt. Bei der Bestimmung der Schlagzähigkeit nach DIN 53453 tritt kein Bruch des Materials auf. Die Kerbschlagzähigkeit des Materials nach DIN 53453 beträgt 2 cm kp/cm². Das Material weist eine Kugeldruckhärte gemäss VDE 0302 nach 60 Sekunden von 1100 kg/cm² auf.

Bei den im Handel befindlichen transparenten Polyamiden ist die Feuchtigkeitsaufnahme unter den genannten Bedingungen je etwa doppelt so hoch.

Infolge der vergleichsweise sehr geringen Feuchtigkeitsaufnahme verändern sich auch die mechanischen Eigenschaften des Materials in Wasser nur wenig. Zudem ist die Dimensionsstabilität gespritzter Formkörper aus dem erfindungsgemässen Polyamid sehr gut.